

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/094507 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08J 3/14 (NISHIMURA,Yohel) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015506
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 4 日 (04.12.2003) (74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI,Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- 特願2003-118726 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP
特願2003-118727 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP
特願2003-118728 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP
特願2003-118729 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 豊嶋 克典 (TOYOSHIMA,Katsunori) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 前中 寛 (MAENAKA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 多田 俊生 (TADA,Toshio) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 西村 洋平
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FINE RESIN PARTICLES AND FINE RESIN PARTICLES

(54) 発明の名称: 樹脂微粒子の製造方法及び樹脂微粒子

(57) Abstract: A method for producing fine resin particles which comprises a step (1) of heating and/or pressuring a mixture of a resin with a fluid not dissolving the resin at an ordinary temperature under an ordinary pressure so as for at least one component of the fluid to take a supercritical state or a subcritical state, and a step (2) of reducing the temperature and the pressure of the fluid; and fine resin particles, fine polyolefin based resin particles, fine polyester based resin particles and fine acrylic resin particles produced by using said method. The method allows the production of fine resin particles which are highly spherical and have a narrow particle diameter distribution with ease.

(57) 要約: 本発明の目的は、真球度が高く、粒子径の揃った樹脂微粒子を容易に得ることができる樹脂微粒子の製造方法、該樹脂微粒子の製造方法を用いてなる樹脂微粒子、ポリオレフィン系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子を提供することである。本発明は、樹脂と、常温常圧では前記樹脂を溶解しない流体との混合物を加熱及び/又は加圧して、前記流体の少なくとも一成分を超臨界状態又は亜臨界状態にする工程 1 と、前記流体を降温して解圧する工程 2 とを有する樹脂微粒子の製造方法である。

WO 2004/094507 A1

1

明細書

樹脂微粒子の製造方法及び樹脂微粒子

技術分野

- 5 本発明は、真球度が高く、粒子径の揃った樹脂微粒子を容易に得ることができる樹脂微粒子の製造方法、該樹脂微粒子の製造方法を用いてなる樹脂微粒子、ポリオレフィン系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子に関する。

10 背景技術

- 樹脂微粒子は、滑り性付与剤、トナー、塗料用艶消し剤、光拡散用の添加剤をはじめ、クロマトグラフィー用充填剤や免疫診断試薬用担体等の用途に広く利用されている。とりわけ近年では、液晶パネル用のスペーサや導電性微粒子の基材粒子等の I T 周辺分野での用途も拡大している。例えば、ポリオレフィン系樹脂
- 15 からなる樹脂微粒子は、優れた熱可塑性を有し、廃棄処理も容易でありかつ安価であることから、広い用途での利用が期待されている。また、ポリエステル系樹脂微粒子は、高い強度が得られ、また、安価であることから、種々の用途へ応用されている。もし未架橋のポリエステル系樹脂微粒子が得られれば、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性能が期待され、飛躍的な用途の拡大が
- 20 見込める。更に、アクリル樹脂微粒子は、接着剤や塗料等の分野において広く用いられている。

このような液晶パネル用のスペーサや導電性微粒子の基材粒子等の I T 周辺分野等に用いる樹脂微粒子には、球形でかつ粒子径分布の狭いことが求められている。

- 25 従来、樹脂微粒子を作製する方法としては、粉碎機等を用いて物理的に粉碎する方法が用いられていた。この方法によれば、多くの樹脂について極めて低コストかつ容易に樹脂微粒子を得ることができる。しかしながら、この方法では、得られる樹脂微粒子の形状は不定形であり、粒子径も大きく、粒子径分布の狭いものを得るには分級等の作業を必要とし、更に得られた樹脂微粒子の強度も弱くな

る傾向があるという問題点があった。

これに対して、乳化重合、分散重合、シード重合、懸濁重合等の重合方法により樹脂微粒子を作製する方法が提案されている。例えば、特開平3-131603号公報には、予め所望の大きさの液滴を含むモノマー分散液を作製し、次いでこの分散液を重合槽に導入して通常の攪拌下に重合を行うことによって、得られる樹脂微粒子の粒子径や粒度分布を制御する方法が提案されている。この方法によれば、球形であり、かつ、粒子径分布の狭い樹脂微粒子を作製することができる。しかしながら、これらの方法は、これらの重合方法で重合できる樹脂についてしか適用できないことに加え、目的とする粒子径の樹脂微粒子を作製するには重合条件等を極めて厳格に調整する必要があるという問題があった。また、これらの方法により製造した樹脂微粒子は、必然的に界面活性剤や懸濁安定剤等を含有することから、界面活性剤や懸濁安定剤が問題となる用途には用いることができないという問題もあった。

15 発明の要約

本発明は、上記現状に鑑み、真球度が高く、粒子径の揃った樹脂微粒子を容易に得ることができる樹脂微粒子の製造方法、該樹脂微粒子の製造方法を用いてなる樹脂微粒子、ポリオレフィン系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子を提供することを目的とする。

20 本発明は、樹脂と、常温常圧では前記樹脂を溶解しない流体との混合物を加熱及び／又は加圧して、前記流体の少なくとも一成分を超臨界状態又は亜臨界状態にする工程1と、前記流体を降温して解圧する工程2とを有する樹脂微粒子の製造方法である。

25 本発明は、樹脂と、常温常圧では前記樹脂を溶解しない流体との混合物を耐圧容器に密封し、前記耐圧容器を加熱することにより前記流体の少なくとも一成分を超臨界状態又は亜臨界状態にする工程1と、前記耐圧容器を急冷して解圧する工程2とを有する樹脂微粒子の製造方法である。

本発明の樹脂微粒子の製造方法において、上記流体は、常温常圧では液体であるものを含有することがこのましく、また、水及び／又はアルコールを含有する

ことが好ましい。また、本発明の樹脂微粒子の製造方法においては、上記樹脂は、リサイクルされたものを用いることができる。

本発明の樹脂微粒子の製造方法を用いてなる樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。本発明の樹脂微粒子は、粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、粒子径のCV値が5%以下であることが好ましく、真球度が1.25以下であることが好ましい。

重量平均分子量20万以上のポリオレフィン系樹脂からなるポリオレフィン系樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。上記ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量は、100万以上であることが好ましい。MI値が10以下のポリオレフィン系樹脂からなるポリオレフィン系樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子は、界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことが好ましい。

未架橋のポリエステル系樹脂からなるポリエステル系樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことが好ましい。

界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないアクリル樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。本発明のアクリル樹脂微粒子は、スルホニウム塩及び硫酸塩を含有しないことが好ましい。上記アクリル樹脂は、ポリメタクリル酸メチルを重合してなることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、樹脂微粒子懸濁液を落下させながら、空中で熱乾燥させる装置の1例を示す模式図である。図2は、実施例1で得られた樹脂微粒子の粒子径の分布を示す図である。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明者らは、鋭意検討の結果、樹脂と、常温常圧では該樹脂を溶解しない流体との混合物を加熱及び／又は加圧して流体の少なくとも一成分を超臨界状態又

は亜臨界状態にし、その後降温して解圧することにより、真球度が高く粒子径の揃った樹脂微粒子が流体中に懸濁した樹脂微粒子懸濁液が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

超臨界状態又は亜臨界状態にある流体は気体の有する拡散性と液体の有する溶解性とを併せ持つ。従って、常温常圧では樹脂に対して貧溶媒であっても超臨界状態又は亜臨界状態にすることにより良溶媒となり、樹脂を溶解、分散することができる。その後、降温、解圧すれば、再び流体は貧溶媒となることから、溶解していた樹脂が析出する。超臨界状態又は亜臨界状態にある流体中では樹脂は極めて高い分散状態にあったことから、析出してくる樹脂は極めて小さく、また、
10 その表面張力によってほぼ完全な球形になるものと考えられる。

なお、本明細書において、超臨界流体とは、臨界圧力（以下、 P_c ともいう）以上、かつ臨界温度（以下、 T_c ともいう）以上の条件の流体を意味する。また、亜臨界流体とは、超臨界状態以外の状態であって、反応時の圧力、温度をそれぞれ P 、 T としたときに、 $0.5 < P/P_c < 1.0$ かつ $0.5 < T/T_c$ 、又は、
15 $0.5 < P/P_c$ かつ $0.5 < T/T_c < 1.0$ の条件の流体を意味する。上記亜臨界流体の好ましい圧力、温度の範囲は、 $0.6 < P/P_c < 1.0$ かつ $0.6 < T/T_c$ 、又は、 $0.6 < P/P_c$ かつ $0.6 < T/T_c < 1.0$ である。ただし、流体が水である場合には、亜臨界流体となる温度、圧力の範囲は、 $0.5 < P/P_c < 1.0$ かつ $0.5 < T/T_c$ 、又は、 $0.5 < P/P_c$ かつ $0.5 < T/T_c < 1.0$ である。なお、ここで温度は摂氏を表すが、 T_c 又は T の
20 いずれかが摂氏ではマイナスである場合には、上記亜臨界状態を表す式はこの限りではない。

本発明の樹脂微粒子の製造方法では、まず、樹脂と常温常圧では該樹脂が溶解しない流体とを混合する。

25 本発明の樹脂微粒子の製造方法を適用できる樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；脂環式炭化水素樹脂；熱可塑性ポリイミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリエステルイミド樹脂；ポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリア

ミド樹脂；ポリビニルアセタール樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のポリ（メタ）アクリル酸エステル樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；熱可塑性ポリベンゾイミダゾール樹脂等が挙げられる。

- 5 また、例えば、エポキシ樹脂、硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、硬化型ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、メラニン樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等の硬化性樹脂等も用いることができる。これらの硬化性樹脂は、未架橋のものであってもよいし、架橋されたものであってもよい。

- 15 本発明の樹脂微粒子の製造方法を適用できる樹脂としては、新たに製造したもののほか、リサイクルにより回収されたものを用いることができる。例えば、近年軽量で高強度かつ透明性が高いことから、飲料用を中心に未架橋のポリエチレンテレフタレートからなるボトルが大量に使用されており、これに伴って大量に回収される廃ポリエチレンテレフタレートの有効利用が重要な課題となってきた。しかし、ペットボトルとして回収されたポリエチレンテレフタレートには様々な色素が混ざっており、また、ペレタイズ等する際に加水分解で劣化してしまうことから、具体的な用途は定まっていない。せいぜい玩具用の中綿程度にしか用途がなく、サーマルリサイクルで焼成されているのが現状であった。本発明
- 20 の樹脂微粒子の製造方法では、このようなりサイクルにより回収された未架橋のポリエチレンテレフタレート等からでも樹脂微粒子を製造することができることから、リサイクルされた樹脂を有効利用することができる。

- 25 本発明の樹脂微粒子の製造方法において樹脂微粒子を製造するにあたっては、上記樹脂の形状としては比表面積（単位体積あたりの表面積）を大きくした方が好ましい。比表面積を大きくすることで流体と樹脂との接触を高効率で行うことができ、処理時間を短縮できる。処理時間を短縮することで、エネルギー効率を高め、かつ、樹脂の分解や劣化を抑制することができる。比表面積を大きくする方法としては特に限定されないが、例えば、直径1～5 mm程度の粉体状の樹脂

を用いる方法、予め1mm以下のフィルムに成形された樹脂を用いる方法等が挙げられる。

上記流体としては、常温常圧では上記樹脂を溶解しないものであれば特に限定されないが、水やアルコール等の有機媒体等の常温常圧で液体であるものであってもよいし、二酸化炭素、窒素、酸素、ヘリウム、アルゴン、空気等の常温常圧で気体であるものであってもよいし、また、これらの混合流体であってもよい。ただし、常温常圧では液体であるものを少なくとも1種含有することが好ましい。上記流体が常温常圧で気体であるもののみからなる場合には、流体中に樹脂を溶解させるために極めて高い圧力や温度を要する場合がある。

10 なお、上記流体として混合流体を用いる場合には、混合流体を構成する流体の少なくとも1成分が超臨界状態又は亜臨界状態になればよい。

上記常温常圧で液体である流体としては水及び／又はアルコールが好ましい。水は使いやすい媒体であるうえ、安価であるので経済的であり、環境に与える影響の点でも好ましい。また、メタノール等のアルコールも、同様の理由により好ましい。更に、2級アルコールであるイソプロパノールを用いれば、加水分解性樹脂の加水分解を抑制することができる。

また、常温常圧で樹脂を溶解しない限りにおいて、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロヘキサン、ブテン等の飽和、不飽和、直鎖、分岐、環状飽和炭化水素；トルエン、ベンゼン、スチレン、キシレン等の芳香族炭化水素系有機溶剤；アセトン、イソブチルメチルケトン、イソプロピルメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；イソ吉草酸、酢酸等のカルボン酸系化合物；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤；ヘキサメチレンジアミン等のアミン系有機溶剤；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等のアクリル系有機溶剤；ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等も用いることができる。これらの有機溶媒は、ハロゲン化等によりその一部又は全部が変性されていても構わない。

上記樹脂と流体とは、上述の条件を満たす範囲で最適な組み合わせを選択する。例えば、樹脂がポリエチレンテレフタレートである場合には、液体流体としてはメタノールが好適であり、樹脂がポリメタクリル酸メチルである場合には、液体流体としては水が好適であり、樹脂がポリオレフィン樹脂である場合には、液体流体としては水とアルコールとの混合流体が好適である。

本発明の樹脂微粒子の製造方法では、上記樹脂と流体との混合物を加熱及び／又は加圧して上記流体を超臨界状態又は亜臨界流体にする。上記流体が混合流体である場合には、少なくとも一成分が超臨界状態又は亜臨界流体になればよい。例えば、水は約 374℃以上の温度かつ約 22 MPa 以上の圧力により、メタノールは約 240℃以上の温度かつ約 8 MPa 以上の圧力により超臨界状態になることが知られている。

なお、上記混合物を耐圧容器に密封すれば、加熱することにより容易に超臨界状態又は亜臨界状態を達成することができる。上記耐熱容器としては特に限定されず、従来公知のものをを用いることができ、例えば、オートクレープ等を用いることができる。

超臨界状態又は亜臨界状態は極めて活性の高い環境であり、化学反応が非常に促進されることから、長時間樹脂を超臨界状態に置くとエステル化、アセタール化等の反応が起こったり、分解反応が起こったりすることがある。従って、超臨界状態又は亜臨界状態に置く時間は樹脂が反応しない程度の短い時間内とすることが好ましい。例えば、ポリエチレンテレフタレートとメタノールとの組み合わせでは、250℃5分以内とすることが好ましい。

また、超臨界状態又は亜臨界状態において上記樹脂と流体との混合物を攪拌することが好ましい。攪拌し剪断力を与えることにより上記樹脂が流体中により均一に拡散し、得られる樹脂微粒子の粒子径をより均一にすることができる。

上記攪拌の方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、オートクレープ用の攪拌モーターを用いる方法や、予め超臨界状態又は亜臨界状態においても安定な硬質球（例えば、鋼鉄製ボール等）を少なくとも 1 つ耐圧容器中に入れておき超臨界状態又は亜臨界状態で耐圧容器を振とうさせる

方法等が挙げられる。

- 所定の時間超臨界状態又は亜臨界状態を保った後には、上記流体を速やかに降温して解圧することが好ましい。上述のように超臨界状態又は亜臨界状態中に樹脂を長時間おくと、樹脂が反応してしまうことがある。所定の時間が経過した後
- 5 には密封状態のまま急冷して常温常圧に戻すことにより、樹脂の反応を防止することができる。急冷する方法としては特に限定されず、例えば、上記耐圧容器を空冷又は水冷する方法等が挙げられる。

以上の工程により、樹脂微粒子の懸濁液が得られる。得られた懸濁液中の樹脂微粒子は、ほぼ完全な球状であり、また、粒子径分布も極めて狭いものである。

- 10 上記樹脂微粒子懸濁液から樹脂微粒子を回収する方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。ただし、樹脂と流体との組み合わせによっては得られる樹脂微粒子懸濁液にべたつき感があることがあり、この場合には、樹脂微粒子を回収する際に樹脂微粒子同士が合着しないようにする必要がある。例えば、上記樹脂微粒子懸濁液を落下させながら、空中で熱風又は遠赤外線等の
- 15 熱源を用いて熱乾燥させる方法や、いったん非極性溶媒で洗浄した後、乾燥する方法等が好適である。図 1 に上記樹脂微粒子懸濁液を落下させながら、空中で熱乾燥させる装置の 1 例を示した。

- 本発明の樹脂微粒子の製造方法では、樹脂と常温常圧では該樹脂を溶解しない流体との混合物を加熱及び／又は加圧して流体の少なくとも一成分を超臨界状態
- 20 又は亜臨界状態にし、その後降温して解圧することにより、ほぼ完全に球状で、かつ、粒子径分布の狭い樹脂微粒子の懸濁液を得ることができる。また、本発明では密封した耐圧容器を用いることにより、一連の工程を温度のみをコントロールすることで行うことができる。更に、製造条件を整えれば、樹脂の熱分解がほとんど起こることはないことから、高分子量の樹脂を原料として用いれば、ほぼ
- 25 そのままの高分子量の樹脂微粒子を得ることができる。また、原料樹脂の分子量にバラツキがある場合であっても、超臨界状態又は亜臨界状態にするまでの過程で流体に溶解した比較的低分子量の樹脂を除く操作を行えば、高分子量でかつ分子量分布の狭い樹脂微粒子を得ることもできる。

本発明の樹脂微粒子の製造方法を用いてなる樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。

本発明の樹脂微粒子の平均粒子径としては特に限定されないが、1 μ m以下であることが好ましい。1 μ mを超えると、凝集が起こりやすくなり分散安定性が維持できないことがある。平均粒子径の下限は特に限定されないが、50 nm以上であることが好ましい。50 nm未満であると、取扱い性が悪くなることがある。

本発明の樹脂微粒子は、粒子径のCV値が5%以下であることが好ましい。CV値が5%以下にまで粒子径が揃っている場合には、本発明の樹脂微粒子は諸性質が揃ったものになり、IT周辺分野等におけるスペーサ、高感熱フィラー、均質な結晶核剤等の用途に好適に用いることができる。より好ましくは3%以下である。なお、上記粒子径のCV値は、下記式により求められる。

$$\text{粒子径のCV値 (\%)} = (\sigma_D / D_n) \times 100$$

式中、 σ_D は粒子径の標準偏差を表し、 D_n は数平均粒子径を表す。

本発明の樹脂微粒子は、真球度が1.25以下であることが好ましい。真球度が1.25以下であると、例えば、めっきを行って導電性微粒子等にして電極の接続に用いたときに極めて高い接続安定性が得られたり、液晶基板のギャップを作るスペーサとして用いたときに極めて精度の高いギャップが得られたりする等、多くの用途への展開ができる。より好ましくは1.1以下である。なお、上記真球度とは、幾何学的球に対する狂い（偏差）の度合いを示すパラメータであり、数値が1に近いほど真球に近い。上記真球度は、3次元スキャン等の方法により撮影した画像を、コンピュータ等を用いて画像解析することにより計測することにより測定することができる。また、3次元スキャン等を用いることができないときには、2次元スキャン等の方法により撮影した画像を、コンピュータ等を用いて画像解析することにより計測した真円度をもって代用することもできる。

本発明の樹脂微粒子の製造方法によれば、ほとんどの樹脂について極めて容易に粒子径の揃った球形の樹脂微粒子を得ることができる。なかでも、高分子量のポリオレフィン系樹脂微粒子、未架橋のポリエステル系樹脂からなるポリエステル系樹脂微粒子、及び、界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないアクリル系樹脂

微粒子等は、応用が期待されていたにも係わらず、従来の製造方法では事実上製造不可能であった。

重量平均分子量20万以上のポリオレフィン系樹脂からなるポリオレフィン系樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量が20万未満であると、得られる本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子が固体形状を保てなかったり、べたついたりすることから、絶縁フィラーや結晶核剤等の用途には用いることができない。好ましくは80万以上である。特に100万以上の超高分子量のものをを用いる場合には、高い強度が得られる他、低分子量成分のブリードが少ないことから生化学的な用途に特に好適である等の種々の性質を發揮することができる。

また、ポリオレフィン系樹脂には良溶媒が存在せずその分子量の測定は極めて困難であることから、通常はMI値をもって分子量に代えている。MI値をもって分子量を表現する場合には、上記ポリオレフィン系樹脂は、MI値が10以下である。MI値が10以下のポリオレフィン系樹脂からなるポリオレフィン系樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。なお、MI値とは、190℃の温度で2.0955mmのオリフィスを通して、10分間に1260gの荷重で押し出される熱可塑性樹脂のグラム数である。

このような高分子量のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂微粒子、とりわけ粒子径が100 μ m以下のものは、従来の方法では製造することが事実上不可能であったが、本発明の樹脂微粒子の製造方法によれば、容易に、しかも、粒子径が揃っており、真球度も高いものを製造することができる。また、本発明の樹脂微粒子の製造方法により製造したポリオレフィン系樹脂微粒子は、界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことから、タンパク質の担体等の生化学的な用途にも好適に用いることができる。

上記ポリオレフィン系樹脂としては特に限定されず、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体等が挙げられる。

本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子の粒子径は、100 μ m以下であること

が好ましい。100 μm を超えると、IT周辺分野や診断薬分野等の用途には用いることができない。なかでも、1 μm 以下である場合には、水分散性という従来のポリオレフィン系樹脂微粒子にはない性質が発現し、診断薬等の用途や全く新しい用途への応用が期待できる。

- 5 本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子は、粒子径のCV値が5%以下であることが好ましい。5%を超えると、粒子径が不均一となり、例えばめっきを行って導電性微粒子にして電極の接続に用いたときに、接続安定性に欠けることがある。また、CV値が5%以下にまで粒子径が揃っている場合には、得られる本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子は、熔融温度等の諸性質が揃ったものになり、例え
10 ばフィラー等に用いた場合に、特定の温度域で急速に熔融するシャープメルトの性質を付与することができる。

- 本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子は、真球度が1.25以下である。真球度が1.25以下であると、例えば、めっきを行って導電性微粒子等にして電極の接続に用いたときに極めて高い接続安定性が得られたり、液晶基板のギャップ
15 を作るスペーサとして用いたときに極めて精度の高いギャップが得られたりする等、多くの用途への展開ができる。より好ましくは1.1以下である。

- 本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子は、滑り性付与剤、トナー、塗料用艶消し剤、光拡散用の添加剤、低密度ポリエチレンからなる包装材のブロッキング防止材をはじめ、絶縁フィラー、結晶核剤、クロマトグラフィー用充填剤や免疫診
20 断試薬用担体等の様々な用途に用いることができる。また、本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子は、ポリオレフィン系樹脂に配合するフィラーとしても好適である。通常、ポリオレフィン系樹脂は極性が低く、フィラーを均質に分散させることが困難であったが、本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子は、ポリオレフィン系樹脂に対する分散性もよい。本発明のポリオレフィン系樹脂微粒子を結晶核
25 剤として用いたときには、ポリオレフィン系樹脂の透明性を向上させることができる。また、成型時の収縮も均質にできることから、寸法安定性の優れた成形体を提供することができ、精密産業品の成形体にも好適に用いることができる。

未架橋のポリエステル系樹脂からなるポリエステル系樹脂微粒子もまた、本発

明の1つである。未架橋のポリエステル系樹脂からなることにより、本発明のポリエステル系樹脂微粒子には、明確なガラス転移温度や融点が存在し、感温フィルターや結晶性高分子の結晶核剤等に好適に用いることができる。また、未架橋のポリエステル系樹脂には、COOHやOH等の極性基が大量に残存していることから、本発明のポリエステル系樹脂微粒子の表面にもこれらの極性基が存在する。これにより、本発明のポリエステル系樹脂微粒子は顔料等との親和性が高く、塗料やインク等のバインダー樹脂としても好適である。更に、これらの極性基は、アミノ基、グリシジル基、イソシアナト基等を有する化合物と容易に反応することから、容易に表面改質を行い種々の性能を付与することもできる。

- 10 このような未架橋のポリエステル系樹脂からなるポリエステル系樹脂微粒子は、従来の方法では製造することが事実上不可能であったが、本発明の樹脂微粒子の製造方法によれば、容易に、しかも、粒子径が十分に小さく、揃っており、真球度も高いものを製造することができる。また、本発明の樹脂微粒子の製造方法により製造したポリエステル系樹脂微粒子は、界面活性剤及び懸濁安定剤を含有し
- 15 なことから、タンパク質の担体等の生化学的な用途にも好適に用いることができる。

上記ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができる。

- 20 上記ジカルボン酸としては、例えば、 α -フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。

- 25 上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2, 2-ジメ

チルプロパン-1, 3-ジオール)、1, 2-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール類; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール類等が挙げられる。

上記ポリエステル樹脂を製造する際には、更に、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体等の多官能性単量体を加えてもよい。このような多官能性単量体を加えることにより、本発明のポリエステル系樹脂微粒子を製造した後に、必要に応じて架橋することにより、強度等の物理的性質や熱可塑性等の諸性質を変化させることができる。これらの多官能性単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のポリエステル系樹脂微粒子の平均粒子径は、1 μm 以下であることが好ましい。1 μm を超えると、凝集が起こりやすくなり分散安定性が維持できないことがある。平均粒子径の下限は特に限定されないが、50 nm以上であることが好ましい。50 nm未満であると、取扱い性が悪くなることがある。

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、粒子径のCV値が5%以下であることが好ましい。CV値が5%以下にまで粒子径が揃っている場合には、本発明のポリエステル系樹脂微粒子は諸性質が揃ったものになり、IT周辺分野等におけるスペーサ、高感熱フィラー、均質な結晶核剤等の用途に好適に用いることができる。より好ましくは3%以下である。

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、真球度が1.25以下であることが好

ましい。真球度が1.25以下であると、例えば、めっきを行って導電性微粒子等にして電極の接続に用いたときに極めて高い接続安定性が得られたり、液晶基板のギャップを作るスペーサとして用いたときに極めて精度の高いギャップが得られたりする等、多くの用途への展開ができる。より好ましくは1.1以下である。

本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、未架橋のポリエステル系樹脂からなることから、優れた熱可塑性や残存する官能基に由来する種々の性能を有する。また、粒子径が小さくしかも極めて揃っていることから、種々の用途への応用が期待できる。また、多官能性重合性単量体を含む場合には、必要に応じて、強度等の力学的性能や熱可塑性等を変化させることができる。本発明のポリエステル系樹脂微粒子は、シード重合の種粒子、塗料、滑り性付与剤、トナー、光拡散用の添加剤、絶縁フィラー、結晶核剤、クロマトグラフィー用充填剤や免疫診断試薬用担体等の様々な用途に用いることができる。

界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないアクリル樹脂微粒子もまた、本発明の1つである。界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことにより、本発明のアクリル樹脂微粒子は、イオンフリーの用途にも用いることができ、塗料等の用途に用いた場合に極めて高い耐候性や耐水性を発現する。

上記界面活性剤としては、通常乳化重合等に用いられるものが挙げられるが、例えば、脂肪酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩、液体脂肪油の硫酸エステル塩、脂肪族アミン及び脂肪族アミドの硫酸塩、脂肪族アルコールのリン酸エステル、二塩基性脂肪エステルのスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤；第1アミン塩、第2アミン塩、第3アミン塩、第4アンモニウム塩、ピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、オキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル等のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

上記懸濁安定剤としては、通常乳化重合等に用いられるものが挙げられるが、例えば、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリルアミド、ゼラチン、トラガント、メチ

ルセルロール、でんぷん等の水溶性高分子型懸濁安定剤；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の難溶性無機塩の型懸濁安定剤等が挙げられる。

特に、現在乳化重合等に用いられる界面活性剤及び懸濁安定剤の大部分は、ス
5 ルホニウム塩及び硫酸塩であることから、本発明のアクリル樹脂微粒子は、スルホニウム塩及び硫酸塩を含有しないことが好ましい。

従来の乳化重合等によるアクリル樹脂微粒子の製造方法では、モノマーを媒体中に安定して分散させるために界面活性剤や懸濁安定剤を用いる必要があることから、得られるアクリル樹脂微粒子は、必ず界面活性剤や懸濁安定剤を含有して
10 いることになる。界面活性剤や懸濁安定剤を含有したアクリル樹脂微粒子を塗料等の用途に用いると、界面活性剤や懸濁安定剤の親水性により塗料の耐候性や耐水性に悪影響を及ぼすことがある。また、特殊な用途のバインダー等のイオンレスの用途には使うことができず、用途にも制約があった。アクリル樹脂微粒子から界面活性剤や懸濁安定剤を除去するためには、大量の水を用いて繰り返し洗浄
15 を行う等の煩雑な操作が必要であり、このような操作を行ったとしても、完全に界面活性剤を除去するのは困難であった。また、乳化重合等では、モノマーを懸濁するためのノウハウが非常に難しく、用いることができる界面活性剤や懸濁安定剤、モノマー、開始剤の種類が極端に限定され、また、処方順番が異なるだけで微粒子が生成しないという問題もあった。近年では、樹脂微粒子の製造方法
20 として、界面活性剤や懸濁安定剤を用いないソープフリー重合法も提案されている。しかしながら、この方法も、界面活性剤や懸濁安定剤を用いる代わりに界面活性効果を有するモノマーを用いるものであり、結局アクリルモノマー自身がスルホン系界面活性剤であることから、界面活性剤や懸濁安定剤に起因する問題を根本的に解決するものではなかった。また、このような界面活性効果を有するモノ
25 モマーと共重合可能なモノマーを用いる必要があることから、アクリル樹脂の組成にも制限があった。このように界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないアクリル樹脂微粒子は、従来の方法では製造することが事実上不可能であったが、本発明の樹脂微粒子の製造方法によれば、容易に、しかも、粒子径が十分に小さく、

揃っており、真球度も高いものを製造することができる。

本明細書においてアクリル樹脂とは、アクリル酸及びその誘導体を重合して得られる樹脂を意味し、アクリル酸及びそのエステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸及びそのエステル等の重合体や共重合体が含まれる。

- 5 上記アクリル樹脂としては特に限定されないが、ポリメタクリル酸メチルを重合してなるものが好ましい。これにより、得られるアクリル樹脂は、耐候性に優れ、例えば屋外用樹脂フィルムの物性改質剤等としても用いることができ、また、極性基を有することから各種の顔料や塗料の分散性にも優れ、更に、接着性等を付与することができる。

- 10 本発明のアクリル樹脂微粒子の平均粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $1\ \mu\text{m}$ を超えると、凝集が起りやすくなり分散安定性が維持できないことがある。平均粒子径の下限は特に限定されないが、 $50\ \text{nm}$ 以上であることが好ましい。 $50\ \text{nm}$ 未満であると、取扱い性が悪くなることがある。

- 本発明のアクリル樹脂微粒子は、粒子径のCV値が5%以下であることが好ましい。CV値が5%以下にまで流指定が揃っている場合には、本発明のアクリル樹脂微粒子は諸性質が揃ったものになり、IT周辺分野等におけるスペーサ、高感熱フィラー、均質な結晶核剤等の用途に好適に用いることができる。より好ましくは3%以下である。
- 15

- 本発明のアクリル樹脂微粒子は、真球度が 1.25 以下であることが好ましい。 1.25 以下であると、例えば、めっきを行って導電性微粒子等にして電極の接続に用いたときに極めて高い接続安定性が得られたり、液晶基板のギャップを作るスペーサとして用いたときに極めて精度の高いギャップが得られたりする等、多くの用途への展開ができる。より好ましくは 1.1 以下である。
- 20

- 本発明のアクリル樹脂微粒子は、界面活性剤を含まないソープフリーのものであり、また、粒子径や分子量が極めて揃っているものである。本発明のアクリル樹脂微粒子は、シード重合の種粒子、接着剤、塗料、滑り性付与剤、トナー、光拡散用の添加剤、絶縁フィラー、結晶核剤、クロマトグラフィー用充填剤や免疫診断試薬用担体等の様々な用途に用いることができる。なかでも、塗料等の屋外
- 25

に用いるようとは、耐候性や塗膜強度に極めて優れたものになる。

発明を実施するための最良の形態

- 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施
5 例のみに限定されるものではない。

(実施例 1)

- 内容積 10 mL の耐圧容器にメタノール 4 g と直径約 3 mm のペレット状のポリ
エチレンテレフタレート 0.2 g を入れ密封した。なお、耐熱容器中には予め
10 SUS 製のボールを 1 個入れておいた。耐圧容器を振動させて、メタノールとポリ
エチレンテレフタレートとを混合した後、オイルバス中で 250℃ になるまで
加熱し、メタノールを超臨界状態にした。この状態で耐圧容器を振動させ、5 分
後に急冷して常温常圧に戻した。これにより、メタノール中にポリエチレンテレ
フタレートの微粒子が懸濁した樹脂微粒子懸濁液が得られた。
- 15 得られた樹脂微粒子懸濁液中の樹脂微粒子を観察したところ、ほぼ完全に球形
であり、平均粒子径は 8.6 μm であった。図 2 に得られた樹脂微粒子の粒子径
の分布を示した。

(実施例 2)

- 20 内容積 10 mL の耐圧容器に水 4 g と直径約 3 mm のペレット状のポリメタク
リル酸メチル 0.2 g を入れ密封した。なお、耐厚容器中には予め SUS 製のボ
ールを 1 個入れておいた。耐圧容器を振動させて、水とポリメタクリル酸メチル
とを混合した後、サンドバス中で 400℃ になるまで加熱し、水を超臨界状態に
した。5 分後に急冷して常温常圧に戻した。これにより、水中にポリメタクリル
25 酸メチルの微粒子が懸濁した樹脂微粒子懸濁液が得られた。

(実施例 3)

内容積 10 mL の耐圧容器に、表 1 に示したポリオレフィン系樹脂 0.2 g と

流体 4 g とを入れ密封した。耐圧容器中には予め SUS 製のボールを 1 個入れておいた。耐圧容器を振動させて、ポリオレフィン系樹脂と流体とを混合した後、オイルバス中で表 1 に示した圧力及び温度になるまで加熱した。この状態で耐圧容器を振動させ、5 分後に急冷して常温常圧に戻した。これにより、流体中にポリオレフィン系樹脂微粒子が懸濁した樹脂微粒子懸濁液が得られた。この懸濁液を、充分洗浄した後、最終的に真空乾燥を行い、ポリオレフィン系樹脂微粒子を得た。

得られたポリオレフィン系樹脂微粒子について、以下の方法により平均粒子径、粒子径の CV 値及び真円度を測定した。

10 結果を表 1 に示した。

(粒子径、粒子径の CV 値の測定)

ELS 800 (大塚電子社製) を用いて、動的光散乱モードにより粒子径及び粒子径分布を測定し、その値から粒子径の CV 値を算出した。

15

(真円度の測定)

樹脂微粒子懸濁液を、走査型電子顕微鏡 (日立社製「S-3500N」) の試料台上へ滴下した後、減圧乾燥した。乾燥後、樹脂微粒子の表面に蒸着器で金を蒸着した後、電子顕微鏡写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真を Image

20 pro. (media cybernetic 社製) を用いて画像解析し、樹脂微粒子の真円度を求めた。

表 1

ポリオレフィン系樹脂				製造条件			評価		
商品名	種類	分子量	MI	流体	処理温度 (°C)	処理圧力 (MPa)	平均粒径 (nm)	CV値 (%)	真球度
ハイゼックス・ミリオン (三井化学社製)	超高分子量PE	590万	—	水	400	30	441	13	1.05
				水/MeOH	400	30	229	2	1.25
ミペロン(三井化学社製)	超高分子量PE	200万	—	水	400	30	109	17	1.05
				水/MeOH	400	30	264	2	1.08
XK0235(チッソ社製)	ランダムPP	—	0.5	水/MeOH	400	30	376	3	1.1
EG8150(ダウ社製)	LLDPE	—	8	水/MeOH	400	30	378	4	1.1
Zeonor1600R (日本ゼオン社製)	ノルボルネン	5.5万	—	水/MeOH	400	30	190	5	1.1

(実施例 4)

内容積 10 mL の耐圧容器に、回収した廃ポリエチレンテレフタレートボトル 0.2 g と、流体として 10%メタノール水溶液 4 g とを入れ密封した。耐厚容器中には予め SUS 製のボールを 1 個入れておいた。耐圧容器を振動させて、ポ
リエステル系樹脂と液状流体とを混合した後、オイルバス中で 400℃ に加熱し
5 た。このときの圧力は約 30 MPa であった。この状態で耐圧容器を振動させ、
5 分後に急冷して常温常圧に戻した。これにより、流体中に未架橋のポリエス
テル系樹脂微粒子が懸濁した樹脂微粒子懸濁液が得られた。この懸濁液を、充分洗
浄した後、最終的に真空乾燥を行い、ポリエステル系樹脂微粒子を得た。

- 10 得られたポリエステル系樹脂微粒子について、ELS800（大塚電子社製）
を用いて、動的光散乱モードにより粒子径及び粒子径分布を測定したところ、平
均粒径は約 500 nm、粒子径の CV 値は 2% であった。

- また、樹脂微粒子懸濁液を、走査型電子顕微鏡（日立社製「S-3500N」
）の試料台上へ滴下した後、減圧乾燥した。乾燥後、樹脂微粒子の表面に蒸着器
15 で金を蒸着した後、電子顕微鏡写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真を I m
a g e p r o . (m e d i a c y b e r n e t i c 社製) を用いて画像解析
し、樹脂微粒子の真円度を求めたところ、1.05 であった。

- 更に、JIS K 7121 に準拠した方法により、示差走査熱量計（セイコ
ー電子工業社製、「DSC-6200R」）を用いて、昇温速度 10℃/分の条
20 件にて測定を行ったところ、74℃ に明確なガラス転移点、255℃ に融点
が認められた。

(実施例 5)

- 内容積 10 mL の耐圧容器に、アクリル樹脂（住友化学社製、「スミペック」
25 ） 0.2 g と、液状流体として 10%メタノール水溶液 4 g とを入れ密封した。
耐厚容器中には予め SUS 製のボールを 1 個入れておいた。耐圧容器を振動させ
て、アクリル樹脂と液状流体とを混合した後、オイルバス中で 400℃ に加熱し
た。このときの圧力は約 30 MPa であった。この状態で耐圧容器を振動させ、
5 分後に急冷して常温常圧に戻した。これにより、流体中にアクリル樹脂微粒子

が懸濁した樹脂微粒子懸濁液が得られた。この懸濁液を真空乾燥して、アクリル樹脂微粒子を得た。

(比較例 1)

- 5 攪拌機、乾留冷却器、温度計及び窒素導入器を有する 2 L 容の四つ口フラスコに過硫酸アンモニウム 1.5 g を含む 379.5 mL の水と、300 mL のメタクリル酸とを入れ、更に、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（ノニオン性界面活性剤）6 g とラウリルスルホン酸塩（カチオン性界面活性剤）15 g を加えた。反応器中の空気を充分窒素置換後、攪拌しながら 70℃ で 6 時間重合後、エマルション状態の微粒子を得た。この懸濁液を、充分洗浄した後、最終的に真空乾燥を行い、アクリル樹脂微粒子を得た。

(評価)

- 15 実施例 5 及び比較例 1 で作製したアクリル樹脂微粒子について、以下の方法により平均粒子径、粒子径の CV 値、真円度、及び、界面活性剤の含有の有無を測定した。

結果を表 2 に示した。

(粒子径、粒子径の CV 値の測定)

- 20 ELS800（大塚電子社製）を用いて、動的光散乱モードにより粒子径及び粒子径分布を測定し、その値から粒子径の CV 値を算出した。

(真円度の測定)

- 25 樹脂微粒子懸濁液を、走査型電子顕微鏡（日立社製「S-3500N」）の試料台上へ滴下した後、減圧乾燥した。乾燥後、樹脂微粒子の表面に蒸着器で金を蒸着した後、電子顕微鏡写真を撮影した。得られた電子顕微鏡写真を Image pro. (media cybernetic 社製) を用いて画像解析し、樹脂微粒子の真円度を求めた。

(界面活性剤の含有の有無の測定)

アクリル樹脂微粒子を蛍光X線測定し、スルホニウムイオンに帰属される硫黄の検出の有無を調べた。

- 5 アクリル樹脂微粒子0.01gを水10mL中に懸濁し、密閉したうえで23℃、24時間抽出を行った。この抽出液を透析膜を用いて23℃24時間透析した後、遠心分離し、上澄みをICP分析にかけて、スルホニウム塩に帰属される硫黄の検出の有無を調べた。

10 表 2

		実施例5	比較例1
平均粒子径(nm)		800	1000
粒子径のCV値(%)		4	4
真円度		1.05	1.10
15 硫黄の検出の有無	樹脂微粒子	なし	あり
	抽出液	なし	あり

産業上の利用可能性

- 20 本発明によれば、真球度が高く、粒子径の揃った樹脂微粒子を容易に得ることができる樹脂微粒子の製造方法、該樹脂微粒子の製造方法を用いてなる樹脂微粒子、ポリオレフィン系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子を提供することができる。

請求の範囲

1. 樹脂と、常温常圧では前記樹脂を溶解しない流体との混合物を加熱及び／又は加圧して、前記流体の少なくとも一成分を超臨界状態又は亜臨界状態にする工程 1 と、前記流体を降温して解圧する工程 2 とを有することを特徴とする樹脂微粒子の製造方法。
2. 樹脂と、常温常圧では前記樹脂を溶解しない流体との混合物を耐圧容器に密封し、前記耐圧容器を加熱することにより前記流体の少なくとも一成分を超臨界状態又は亜臨界状態にする工程 1 と、前記耐圧容器を急冷して解圧する工程 2 とを有することを特徴とする樹脂微粒子の製造方法。
3. 流体は、常温常圧では液体であるものを含有することを特徴とする請求の範囲第 1 又は 2 項記載の樹脂微粒子の製造方法。
4. 流体は、水及び／又はアルコールを含有することを特徴とする請求の範囲第 1 又は 2 項記載の樹脂微粒子の製造方法。
5. 樹脂は、リサイクルされたものであることを特徴とする請求の範囲第 1、2、3 又は 4 項記載の樹脂微粒子の製造方法。
6. 請求の範囲第 1、2、3、4 又は 5 項記載の樹脂微粒子の製造方法を用いてなることを特徴とする樹脂微粒子。
7. 粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の樹脂微粒子。
8. 粒子径の CV 値が 5 % 以下であることを特徴とする請求の範囲第 6 又は 7 項記載の樹脂微粒子。

9. 真球度が1.25以下であることを特徴とする請求の範囲第6、7又は8項記載の樹脂微粒子。

5 10. 重量平均分子量20万以上のポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とするポリオレフィン系樹脂微粒子。

11. ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量は、100万以上であることを特徴とする請求の範囲第10項記載のポリオレフィン系樹脂微粒子。

10

12. M I 値が10以下のポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とするポリオレフィン系樹脂微粒子。

13. 界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことを特徴とする請求の範囲第10、11又は12項記載のポリオレフィン系樹脂微粒子。

15

14. 未架橋のポリエステル系樹脂からなることを特徴とするポリエステル系樹脂微粒子。

20 15. 界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことを特徴とする請求の範囲第14項記載のポリエステル系樹脂微粒子。

16. 界面活性剤及び懸濁安定剤を含有しないことを特徴とするアクリル樹脂微粒子。

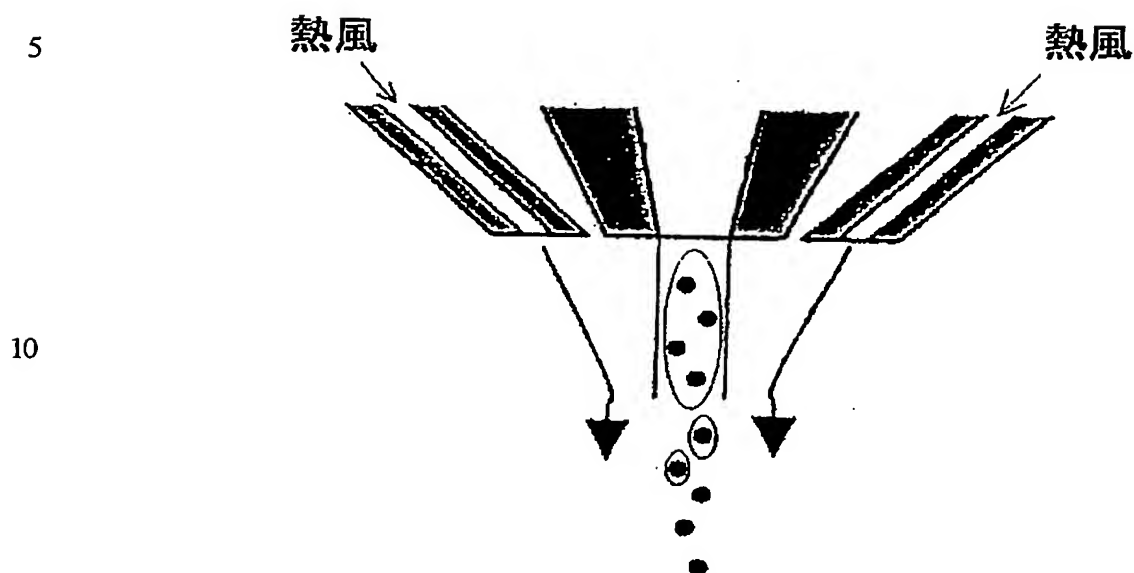
25

17. スルホニウム塩及び硫酸塩を含有しないことを特徴とする請求の範囲第16項記載のアクリル樹脂微粒子。

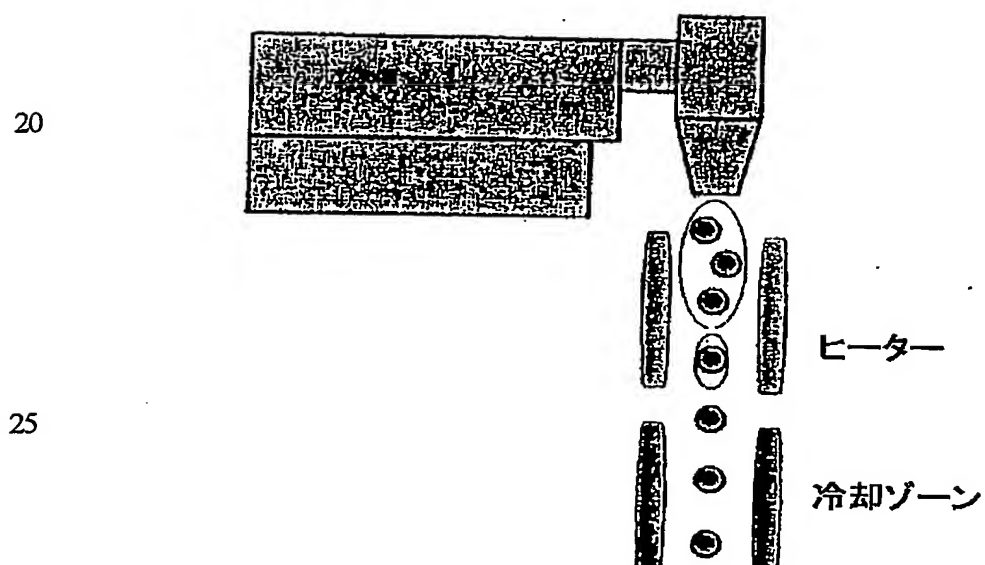
18. アクリル樹脂は、ポリメタクリル酸メチルを重合してなることを特徴とする請求の範囲第16又は17項記載のアクリル樹脂微粒子。

図 1

(1)

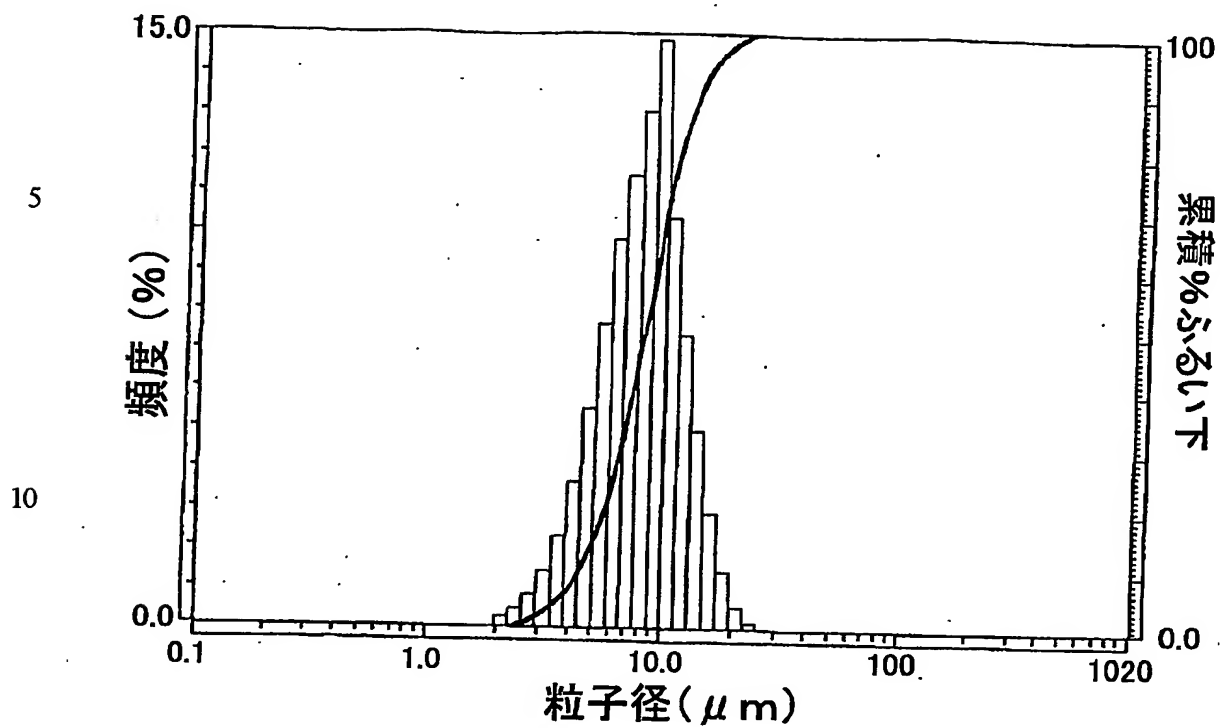


(2)



2/2

図 2



15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J3/12-3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-113652 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 07 May, 1996 (07.05.96), Column 1, lines 2 to 22; column 6, lines 9 to 15 (Family: none)	1-9, 14-18 10-13
P, X	JP 2003-268119 A (Hitachi Cable, Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Column 1, lines 2 to 8; column 4, lines 40 to 50; Fig. 1 (Family: none)	1-4, 6, 14, 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search
22 January, 2004 (22.01.04)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/15506

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08J 3/14

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08J 3/12- 3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-113652 A (日本ペイント株式会社) 1996.05.07、第1欄第2-22行、第6欄第9-15行 (ファミリーなし)	1-9, 14-18
A		10-13
PX	JP 2003-268119 A (日立電線株式会社) 2003.09.25、第1欄第2-8行、第4欄第40-50 行、図1 (ファミリーなし)	1-4, 6, 14, 15

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
22.01.2004

国際調査報告の発送日
03.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区鍛冶が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456